

(11)Publication number : 62-129303

**62-129303**

(43)Date of publication of application : 11.06.1987

(51)Int.Cl.

C08F210/16  
C08F 4/64  
C08F210/16

(21)Application number : 60-269416

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 02.12.1985

(72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI  
TOYODA AKINORI  
KASHIWA NORIO

## (54) ETHYLENIC RANDOM COPOLYMER WAX AND PRODUCTION THEREOF

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a novel wax, having a narrow molecular weight distribution and composition distribution, slight surface stickiness and low melting point and softening point and useful as a pigment dispersing agent, etc., by copolymerizing ethylene with an  $\alpha$ -olefin in the presence of a specific catalyst.

**CONSTITUTION:** Ethylene is copolymerized with a 3W20C  $\alpha$ -olefin in the presence of a catalyst consisting of a zirconium hydride compound containing a group having conjugated  $\pi$  electrons as a ligand and aluminoxane to produce a novel wax with 85W99mol% content of ethylene component and 1W15mol% content of  $\alpha$ -olefine component having properties of 0.02W0.5dl/g intrinsic viscosity  $[\eta]$  measured in decalin at 135° C,  $\leq 2.5$ mol.wt. distribution (Mw/Mn) measured by gel permeation chromatography and 5W85% crystallinity measured by X-ray diffractometry and B value within 1.00 $\leq$ B $\leq$ 2 range, etc.

POK

〔式中、D は其自身家門のエチレン成分の含有セル分率を、D<sub>1</sub> はローレフィン成分の含有セル分率を、D<sub>2</sub> は全α<sub>1</sub>遊離のローレフィン・ニテンジ遊離のセル分率を、

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-129303

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>C 08 F 210/16  
4/64  
210/16

識別記号

MJF  
MFG  
MJM

庁内整理番号

A-8319-4J  
7167-4J  
B-8319-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月11日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 エチレン系ランダム共重合体ワックスおよびその製造法

⑮ 特 願 昭60-269416

⑯ 出 願 昭60(1985)12月2日

⑰ 発 明 者 筒 井 俊 之 大竹市御園1丁目3番6号  
 ⑰ 発 明 者 豊 田 昭 徳 岩国市南岩国町2丁目103番21号  
 ⑰ 発 明 者 柏 典 夫 岩国市室の木町1丁目2番9号  
 ⑰ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
 会社  
 ⑰ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

エチレン系ランダム共重合体ワックスおよび  
その製造法

## 2 特許請求の範囲

1. エチレンおよび炭素原子数3~20の $\alpha$ -  
オレフィンからのエチレン系ランダム共重合体で  
あって、

(a) エチレン成分の含有率が85~99モル  
%の範囲にあり、そして $\alpha$ -オレフィン成分の含  
有率が1~15モル%の範囲にあり、

(b) 13.5でのデカリン中で測定した極限粘  
度係数が0.02~0.5dl/gの範囲にあり、

(c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー  
で求めた分子成分分布( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )が2.5以下で  
あり、

(d) X-線回折法で求めた結晶化度が5~8  
%であり、

(e) 下記式(1)

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O + P_E} \quad (1)$$

〔式中、 $P_E$ は共重合体中のエチレン成分の  
含有モル分率を示し、 $P_O$ は $\alpha$ -オレフィン成分  
の含有モル分率を示し、 $P_{OE}$ は全dyad連類の $\alpha$ -  
オレフィン・エチレン連類のモル分率を示す〕  
で表わされるB値が、下記式(II)

$$1.00 \leq B \leq 2 \quad \dots\dots\dots (II)$$

を満足する範囲にあり、そして

(f)  $^{13}C$ -NMRスペクトル中には、共重合  
体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチ  
レン連類に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観  
測されない、

ことを特徴とするエチレン系ランダム共重合体ワッ  
クス。

2. (A) 共役 $\pi$ 電子を有する基を配位子とし  
たジルコニウムハイドライド化合物および

(B) アルミノオキサン  
から成る触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数  
3~20の $\alpha$ -オレフィンを共重合せしめること

を特徴とする、

(a) エチレン成分の含有率が85～99モル%の範囲にあり、そして $\alpha$ -オレフィン成分の含有率が1～15モル%の範囲にあり、

(b) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.02～0.5dl/gの範囲にあり、

(c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで求めた分子量分布 $(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ が2.5以下であり、

(d) X線回折法で求めた結晶化度が5～85%であり、

(e) 下記式(1)

$$D \equiv \frac{P_O E}{2 P_O \cdot P_E} \quad (1)$$

[式中、 $P_E$ は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 $P_O$ は $\alpha$ -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 $P_O E$ は全dyad連鎖の $\alpha$ -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す]で表わされるD値が、下記式(II)

$$1.00 \leq D \leq 2 \quad \dots \dots (II)$$

分野または用途によっては低密度、低融点および低軟化点のエチレン系重合体ワックスが要望されており、これらの分野ではエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ワックスが利用されている。これらのいずれの場合にも、エチレン系重合体ワックスでは分子量分布および組成分布が狭く、表面のベタつきおよび凝集性の少ないワックスが要望されており、最近では分散剤、水性分散剤、改質剤および帯電複写用トナーなどの分野においては、とくに低密度、低融点および低軟化点を有しかつ前記性能に優れたエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ワックスが強く要望されている。

従来、エチレン系重合体ワックスを製造する方法としては、チタン化合物と有機アルミニウム化合物からなるチタン系触媒またはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなるバナジウム系触媒の存在下にエチレンを重合または共重合する方法が広く知られている。エチレンおよび $\alpha$ -オレフィンの共重合によりエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ワックスを製造する場合に、

を満足する範囲にあり、そして

(f)  $^{13}C-NMR$ スペクトル中には、共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されない、

エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンからのエチレン系ランダム共重合体ワックスの製造法。

### 3 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、エチレン系ランダム共重合体ワックスおよびその製造法に関する。さらに詳しくは分子量分布および組成分布が狭く、そして表面ベタつきが少なく、かつ低融点および低軟化点を有するエチレン系ランダム共重合体ワックスおよびその製造法に関する。

#### [従来の技術]

従来、エチレン系重合体ワックスは種々の分散剤、水性分散剤、改質剤または帯電複写用トナーなどの用途に広く利用されている。またその利用

チタン系触媒によって得られる。共重合体ワックスは一般にランダム共重合体に劣り、分子量分布および組成分布が広く、表面のベタつきおよび凝集性に関しても充分の性能は達成されているとは言えない。また、同様にバナジウム触媒で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ワックスはチタン系触媒で得られるそれにくらべてランダム共重合性が向上し、分子量分布および組成分布が狭くなり、チタン系触媒で得られる同一 $\alpha$ -オレフィン含量のものに比べ低密度、低融点および低軟化点であるが、前記性能が厳しく要求されている用途にはなお不十分であり、さらにこれらの性能の改善されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ワックスが要求されている。

一方、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物およびアルミノオキサンからなる触媒が次の先行技術文献に最近提案されている。しかし、これらの先行技術文献にはいずれにもエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体ワックスを具体的に示唆する記載は存在しな

い。

特開昭58-19309号公報には、下記式  
(シクロペンタジエニル)<sub>2</sub>MeRHal

ここで、Rはシクロペンタジエニル、C<sub>1</sub>~  
C<sub>4</sub>-アルキル、ハロゲンであり、Meは遷移  
金属であり、Halはハロゲンである、

で表わされる遷移金属含有化合物と、下記式  
 $Al_2O_3 \cdot (Al(R)-O)_n$

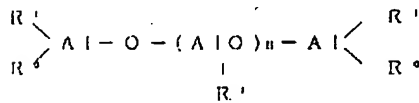
ここで、Rはメチル又はエチルであり、nは  
4~20の数である、

で表わされる線状アルミノキサン又は下記式  
 $(Al(R)-O)_{n+2}$

ここで、Rおよびnの定義は上記に同じであ  
る、

で表わされる環状アルミノキサンとから成る触媒  
の存在下、エチレン及びC<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>のα-オレフ  
インの1種又は2種以上を-50℃~200℃の  
温度で重合させる方法が記載されている。同公報  
には、得られるポリエチレンの密度を調節するに  
は、10重量%までの少量の幾分低級のα-オレ  
フィンを用いる。

特開昭60-35005号公報には、下記式



ここで、R'はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルであり、

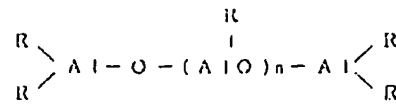
R''はR'であるか又は結合して-O-を改め  
る、

で表わされるアルミノキサン化合物を先ずマグネ  
シウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩  
素化しさらにTi, V, Zr又はCrの化合物で処理  
して、オレフィン用重合触媒を製造する方法が開  
示されている。同公報には、上記触媒がエチレン  
とC<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>α-オレフィンの混合物の共重合に  
特に好適であると記載されている。

特開昭60-35006号公報には、反応器ブ  
レンドポリマー製造用触媒系として、異なる2種  
以上の遷移金属のモノ-、ジ-もしくはトリ-シ  
クロペンタジエニル又はその誘導体(a)とアルモ  
キサン(アルミノキサン)(b)の組合せが開示され

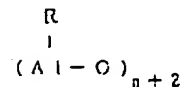
フィン又は混合物の存在下でエチレンの重合を行  
うべきことが記載されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式



ここで、nは2~40であり、RはC<sub>1</sub>~  
C<sub>4</sub>-アルキルである、

で表わされる線状アルミノキサンおよび下記式



ここでnおよびRの定義は上記に同じである、  
で表わされる環状アルミノキサンの製造法に関す  
る発明が記載されている。同公報には、同製造法  
により製造された例えばメチルアルミノキサンと  
チタン又はジルコンのビス(シクロペンタジエニ  
ル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行  
うと、1gの遷移金属当り且つ1時間当り、25  
百万g以上のポリエチレンが得られると記載され

ている。同公報の実施例1にはビス(ペンタメチ  
ルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル  
とアルモキサンを触媒として、エチレンとプロピ  
レンを重合せしめて、数平均分子量15,300、  
重量平均分子量36,400およびプロピレン成  
分を3.4%含むポリエチレンの得られたことが  
開示されている。また、同実施例2では、ビス  
(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニ  
ウムクロライド、ビス(メチルシクロペンタジエ  
ニル)ジルコニウムジクロライドおよびアルモキ  
サンを触媒としてエチレンとプロピレンを重合し、  
数平均分子量2,200、重量平均分子量11,9  
00及び30モル%のプロピレン成分を含むトル  
エン可溶部分と数平均分子量3000、重量平均  
分子量7,400及び4.3モル%のプロピレン  
成分を含むトルエン不溶部分から成る数平均分子  
量2,000、重量平均分子量8,300及び7.  
1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレンと  
エチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得  
ている。同様にして実施例3には分子量分布(M<sub>w</sub>

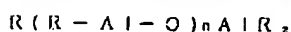
／ $\overline{M}_n$ ) 4.57及びプロピレン成分20.6モル%の可溶性部分と分子重分布3.04及びプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分から成るI.I.D.P.Eとエチレン-プロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開明60-35007号公報には、エチレンを単独で又は炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンと共に、ノトロセンと下記式



ここで、Rは炭素数1～5のアルキル基であり、nは1～約20の整数である、

で表わされる環状アルモキサン又は下記式



ここで、Rおよびnの定義は上記に同じである、

で表わされる線状アルモキサンとを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。同方法により得られる重合体は、同公報の記載によれば、約500～約140万の重量平均分子量を有し且つ1.5～4.0の分子重分布を有する。

散させる能力に優れそれ故顔料分散剤の如き分散剤として、あるいはその他改質剤として好適に使用しうるエチレン系ランダム共重合体ワックスを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の上記エチレン系ランダム共重合体ワックスを製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかとなる。

[問題点を解決するための手段および作用]

本発明のかかる目的および利点は、本発明によればエチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンからのエチレン系ランダム共重合体であつて、

(a) エチレン成分の含有率が85～99モル%の範囲にあり、そして $\alpha$ -オレフィン成分の含有率が1～15モル%の範囲にあり、

(b) 135℃でのデカリン中で測定した融点温度171が0.02～0.5d2/gの範囲にあり、

(c) ゲルパーミエーションクロマトグラフィ

また、特開明60-35008号公報には、少くとも2種のノトロセンとアルモキサンを含む触媒系を用いることにより、中広い分子重分布を有するポリエチレン又はエチレンと $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンの共重合体が製造されることが記載されている。同公報には上記共重合体が分子重分布( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )2～50を有することが記載されている。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明の目的は、新規なエチレン系ランダム共重合体ワックスを提供することにある。

本発明の他の目的は、分子重分布および組成分布が狭く且つ表面ベタつきが少なくかつ低融点、低軟化点を有するエチレン系ランダム共重合体ワックスを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、分子重分布が狭くしかも特に斯を引く低分子重部分が少く、そのためベタつきや凝集性の少ないエチレン系ランダム共重合体ワックスを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、顔料等の粉末を分

で求めた分子重分布( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )が2.5以下であり、

(d) X-線回折法で求めた結晶化度が5～8.5%であり、

(e) 下記式(1)

$$B = \frac{P_{OE}}{2P_O \cdot P_E} \quad (1)$$

1式中、 $P_E$ は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 $P_O$ は $\alpha$ -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 $P_{OE}$ は全 $d_{100}$ 連鎖の $\alpha$ -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す]で表わされるB値が、下記式(2)

$$1.00 \leq B \leq 2 \quad \dots \dots (2)$$

を満足する範囲にあり、そして

(f)  $^{13}C$ -NMRスペクトル中には、共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に属する $\alpha$ および $\beta$ のシグナルが観測されない、

ことを特徴とするエチレン系ランダム共重合体ワックスによって達成される。

本発明の上記エチレン基ランダム共重合体ワックスは本発明によれば、

(A) 共役π電子を有する基を配位子としたジルコニウムハイドライド化合物、および

(B) アルミノオキサン

から成る触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数3～20のα-オレフィンとを共重合せしめる本発明方法によって製造することができる。

上記共役π電子を有する基を配位子としたジルコニウムハイドライド化合物(A)は、例えば下記式(III)



ここで、 $R^1$ はシクロアルカジエニル基を示し、 $R^2$ および $R^3$ はシクロアルカジエニル基、アリール基、アルキル基、ハロゲン原子または水素原子である、

で示される化合物である。

シクロアルカジエニル基は、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロ

ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ネオペンジルジルコニウムハイドライド、

ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビスインデニルジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

上記ジルコニウムハイドライド化合物はそのまま使用しても差支えないが、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライドのようなトルエン等の溶媒に難溶な化合物は有機アルミニウム化合物と接触させた後使用することが好ましい。この操作により、難溶難溶のジルコニウムハイドライド化合物を溶媒易溶とすることができる。

上記ジルコニウムハイドライド化合物と接触させる有機アルミニウム化合物は具体的には、トリ

ペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドコインデニル基等である。

$R^2$ および $R^3$ のアルキル基としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などを例示することができ、アリール基としては、例えばフェニル基、ベンジル基、ネオフィリル基などを例示することができ、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素などを例示することができる。該ジルコニウムハイドライド化合物としては次の化合物を例示することができる。

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノプロミドモノハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムハイドライド、

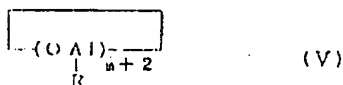
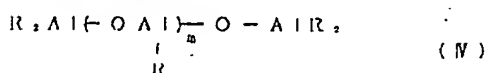
ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムハイドライド、

メチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウムのようなトリアルケニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、メチルアルミニウムセスキメトキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1_{2.5}Al(OR^2)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリドのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化さ

れたアルキルアルミニウムなどを例示できる。

両者化合物の反応は光をしゃ断し、炭化水素媒体中で行うのが好ましく、有機アルミニウム化合物とシリコニウム化合物の混合モル比(AI/Zr)は0.5ないし30、好ましくは1ないし20とし、シリコニウムの濃度は概相1g当たり0.001ないし1モル、好ましくは0.005ないし0.1モル程度に保ち、反応温度を0ないし120℃程度とし両者を接触させればよい。上記炭化水素媒体としては、後記重合用溶媒として例示したものから選択することができる。

本発明方法において使用される触媒構成成分のアルミノオキサン(B)として具体的には、一般式(IV)又は一般式(V)



(式中、Rは炭化水素基を示し、nは2.5以上の整

い。

本発明の方法において、重合反応系に供給される原料はエチレンとエチレン以外の炭素数3～20のα-オレフィンからなる混合物である。重合原料オレフィン中のエチレンの含有率は通常は50ないし97モル%、好ましくは60ないし95モル%、該α-オレフィンの含有率は通常は3ないし50モル%、好ましくは5ないし40モル%の範囲である。従って、重合原料オレフィンはエチレン及びα-オレフィンからなる混合物である。

政を示す)で表わされる有機アルミニウム化合物を例示することができる。該アルミノオキサンにおいて、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、nは2.5以上の整数、好ましくは3.0以上の整数、とくに好ましくは3.5ないし10.0の整数である。該アルミノオキシンの製造法としてたとえば次の方法を例示することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物、結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムに直接水を作用させる方法。

これらの方法のうちでは(1)の方法を採用するのが好ましい。なお、該アルミノオキサンには少量の有機金属成分を含有していても差しつかえない。

本発明の方法において重合原料として使用されるエチレン以外の炭素数3～20のα-オレフィンとして具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが例示できる。

本発明の方法において、オレフィンの重合反応は通常は炭化水素媒体中で実施される。炭化水素媒体として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などの他に、原料のオレフィンも炭化水素媒体となる。これらの炭化水素媒体の中では、芳香族系炭化水素が好ましい。

本発明の方法において、懸濁重合法、溶解重合

法などのような液相重合法が通常採用され、とくに好適には溶解重合法が採用される。重合反応の際の温度は20ないし200℃、好ましくは30ないし150℃、とくに好ましくは40ないし120℃の範囲である。

本発明の方法を液相重合法で実施する際の該ジルコニウムハジライド化合物(A)の使用割合は、重合反応系内のジルコニウム金属原子の濃度として通常は $10^{-4}$ ないし $10^{-3}$ グラム原子/l、好ましくは $10^{-4}$ ないし $10^{-3}$ グラム原子/lの範囲である。また、アルミノオキシサムの使用割合は、重合反応系内のアルミニウム原子の濃度として通常は $10^{-4}$ ないし $10^{-3}$ グラム原子/l、好ましくは $10^{-4}$ ないし $5 \times 10^{-3}$ グラム原子/lの範囲であり、また重合反応系内のジルコニウム金属原子に対するアルミニウム金属原子の比として通常は2.5ないし10、好ましくは1.0ないし10の範囲である。共重合体の分子量は、水素及び/又は重合温度によって調節することができる。

なると、該共重合体あるいは該共重合体を改質剤として配合した組成物のベタつきが大きくなり、ブロッキングするようになるので前記範囲にあることが必要である。

なお、 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 値の測定は、武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に準じて次の如く行う。

(1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ(製)単分散ポリスチレン)を使用して、分子量MとそのGPC(Gel Permeation Chromatography)カウントを測定し、分子量MとEV(Elution Volume)の相関図校正曲線を作成する。この時の温度は、0.02wt%とする。

(2) GPC測定により試料のGPCクロマトグラフィーをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均分子量 $\bar{M}_n$ 、重量平均分子量 $\bar{M}_w$ を算出し $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

〔サンプル調製〕

(i) 試料を0.1wt%になるようにO-ジクロル

本発明の方法において、重合反応が終了した重合反応混合物を常法によって処理することにより本発明の上記エチレン系ランダム共重合体ワックスを得ることができる。

本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスの組成はエチレン成分が85ないし99モル%、好ましくは88ないし98モル%、及び該 $\alpha$ -オレフィン成分が1ないし15モル%、好ましくは2ないし12モル%の範囲である。

また、本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスは、135℃のデカリン中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]の値として、通常0.02ないし0.5 dl/g、好ましくは0.03ないし0.4 dl/gの範囲にある値を持つ。

また、該エチレン系ランダム共重合体ワックスのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した分子量分布( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )は2.5以下、好ましくは2.2以下、特に好ましくは2以下の範囲である。該エチレン系ランダム共重合体ワックスの分子量分布が2.5より大きく

ベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取する。

(ii) 試料の入っている三角フラスコに老化防止剤2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールをポリマー溶液に対して0.05wt%添加する。

(iii) 三角フラスコを140℃に加温し、約30分間攪拌し、溶解させる。

(iv) その溶液をGPCにかける。

〔GPC測定条件〕

次の条件で実施した。

(i) 装置 Waters社製(150C-ALC/GPC)

(ii) カラム DuPont社製(ZORBAX PS M BiModals)

(iii) サンプル量 200 $\mu$ l

(iv) 温度 140℃

(v) 流速 1ml/min

また、該エチレン系ランダム共重合体ワックスのX線回折より求めたその結晶化度は5~85%、好ましくは10~30%、とくに好ましくは20ないし70%の範囲である。



さらに、本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスは、下記式(1)

$$B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E} \dots\dots (1)$$

(式中、 $P_E$  は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 $P_O$  は $\alpha$ -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 $P_{OE}$  は全 dyad 連鎖の $\alpha$ -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す(ただし、該〔〕式における各成分の含有モル分率は末端成分を除き算出された値である)。]

で表わされるB値が、下記式(Ⅱ)

$$1.00 \leq B \leq 2 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot (II)$$

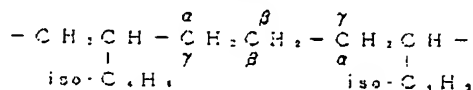
を満足する範囲にある。

上記B値は共重合体鎖中における各モノマー成分の分布状態を表わす指標でありG. J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977)), J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982)), J. Polymer Science, Polymer Physics Ed., 11, 275 (1973)), K. Kiura (Pol

sec、パルス幅  $7 \mu \text{sec}$ 、積算回数  $2000 \cdot 50$   
 00 回の測定条件の下で測定し、このスペクトル  
 から  $P_E$ 、 $P_O$ 、 $P_{E/O}$  を求めることにより算出  
 した。

さらに、本発明エチレン系ランダム共重合体ワックスの<sup>13</sup>C-NMRスペクトル中には、共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが測定されない。

例えばエチレンと4-メチル-1-ペンテンとの共重合体において、下記結合：



は、4-ノチル-1-ペンテンに由来する左側の3級炭素からみれば中央の3個のノチレン基は左側から $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の位置にあり、一方右側の3級炭素からみれば右側から $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の位置にある。それ故、上記結合単位中には、 $\alpha\gamma$ および $\beta\beta$ のシグナルを与えるノチレン基はあるが、 $\alpha\beta$ およ

$\text{paer}, 25, 441(1984))$  の報告に基づいて上記定義の  $P_E$ ,  $P_O$  および  $P_O/E$  を求めることによって、算出される。

上記 B 値が大きい程、ブロック的な連鎖が少なく、ニチレン及び  $\alpha$ -オレフィンの分布が一樣であり組成分布の狭い共重合体であることを示している。

本発明のニチレン系ランダム共重合体ワックスは、好ましくは下記の如きB値を有している。

$$1.3 - 0.3 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E.$$

より好ましくは一般式

$$1.4 - 0.4 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E.$$

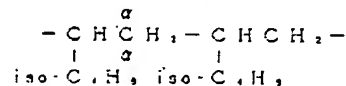
特に好ましくは一般式

$$1.5 - 0.5 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E,$$

なお、組成分布B値は、10mmφの試料管中で約200mgのきを1mlのヘキサクロブタジエンに均一に溶解させた試料の<sup>13</sup>C-NMRのスペクトルを、通常、測定温度120℃、測定周波数25.0MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2

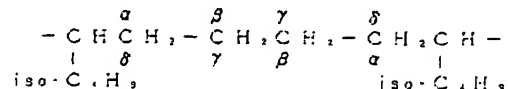
β γ のシグナルを与えるメチレン基はない。

同様に 4-ノチル-1-ペンテン同志が頭対尾で結合した下記結合:

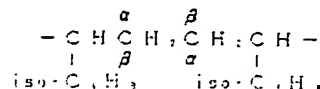


には、 $\alpha\alpha$ のシグナルを与えるメチレン基のみが存在し、 $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルを与えるメチレン基はない。

他方、下記結合



5 6 7



はそれぞれ  $\beta$ 、 $\gamma$  のシグナルおよび  $\alpha$ 、 $\beta$  のシグナル  
を与えるノチレン基を有する。

以上の説明から明らかなとおり、本発明のニチレン系ランダム共重合体ワックスはエチレンと共

重合体しうるモノマーの結合方向が規則的であることがわかる。

本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスは通常  $0.95 \text{ g/cm}^3$  以下、好ましくは  $0.87$  ないし  $0.94 \text{ g/cm}^3$  の範囲の密度を有する。なお、測定は試料を  $150^\circ\text{C}$  で溶融後その温度で1時間保持し、引き続き室温で3時間放置したものを密度勾配管にて行った。

また、本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスの示差走査熱量計で測定した最高融点(第1図参照)は通常、 $60$  ないし  $120^\circ\text{C}$  の範囲であり、好ましくは、密度(D)と最高融点( $T_m$ )とは下記の如き関係にある。

$$T_m \leq 300 \times D - 162 \quad (^\circ\text{C})$$

より好ましくは

$$T_m \leq 400 \times D - 256 \quad (^\circ\text{C})$$

である。なお、測定は示差走査熱量計(PERKIN-ELMER社製DSC-II)を用いて行った。試料ワックス約5mgを測定用試料ケースに入れ秤量し、測定器に装着する。次に一旦、 $200^\circ\text{C}$  で

る配列状態が異なると云える。

(実施例)

次に、本発明の方法を実施例によって具体的に説明す。

#### 実施例 1

##### ジルコニウム触媒の調製

充分に窒素置換した  $100 \text{ ml}$  のガラス製フラスコにトルエン  $30 \text{ ml}$  とビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド  $2$  ミリモルを装入しスラリー状にした。それにトルエンで希釈したトリメチルアルミニウム( $1 \text{ M}$  溶液)  $20$  ミリモルを室温下で滴下した。滴下終了後、 $60^\circ\text{C}$  に昇温し1時間反応させた。ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライドはトルエンに溶解し溶液は暗赤色となった。尚、上記反応は光を遮断して行った。

##### メチルアルミノオキシサンの調製

充分にアルゴンで置換した  $400 \text{ ml}$  のガラス製フラスコに塩化マグネシウムの6水和物  $13$ 、

$5$  分放置後、 $20^\circ\text{C/min}$  の速度で  $20^\circ\text{C}$  まで冷却する。

この試料ワックスを用い、 $10^\circ\text{C/min}$  の速度で昇温させて、この吸熱スペクトルチャートを得る。

添付図面第1図に上記吸熱スペクトルチャートの一例を示した。

また、本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスのJIS K 2531 R&Bに準じて測定した軟化点は通常  $70$  ないし  $125^\circ\text{C}$  好ましくは  $75$  ないし  $120^\circ\text{C}$  の範囲である。

また、本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスは通常  $0.1 \sim 50$  の範囲の炭素値を有する。

本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスは、チタン系触媒を用いて得られた共重合体と比較して、分子量分布および組成分布が狭く且つ裾を引く低分子量部分が少なく、またバナジウム系触媒を用いて得られた共重合体と比較すると、分子量分布および組成分布はほぼ同程度かあるいはそれより狭くしかし共重合成分の分子鎖内における

$9 \text{ g}$  とトルエン  $125 \text{ ml}$  を装入し、 $0^\circ\text{C}$  に冷却後、トルエン  $125 \text{ ml}$  で希釈したトリメチルアルミニウム  $250$  ミリモルを滴下した。滴下終了後、 $70^\circ\text{C}$  に昇温しその温度で96時間反応させた。反応後、冷却により固液分離を行い更に、分離液より減圧下にトルエンを除去し白色固体のメチルアルミノオキサン  $7.3 \text{ g}$  を得た。ベンゼン中での凝固点降下により求められた分子量は  $1910$  であり、該アルミノオキシサンの  $n$  値は  $31$  であった。尚、重合時には前記アルミノオキシサンをトルエンに再溶解して用いた。

##### 重 合

$20^\circ\text{C}$  の連続重合反応器を用いて、精製トルエンを  $22 \text{ l/hr}$ 、メチルアルミノオキシサンをアルミニウム原子換算で  $10$  ミリグラム原子  $\text{l/hr}$ 、前記で調製したジルコニウム触媒をジルコニウム原子換算で  $4 \times 10^{-2}$  ミリグラム原子  $\text{l/hr}$  の割合で連続的に供給し、重合器内において同時にエチレン  $200 \text{ g/hr}$ 、4-メチル-1-ペンテン  $200 \text{ g/hr}$ 、および水素  $20 \text{ g/hr}$  の割合で連続的に供給

し、重合温度40℃、常圧、滞留時間0.5時間、ポリマー濃度35g/lとなる条件下に重合を行った。生成したポリマー溶液を重合器より連続的に抜き出し、少量のメタノールを添加することにより重合を停止し、更に、そのポリマー溶液を多量のメタノール中に移し、析出したポリマーを80℃で12時間減圧乾燥した。エチレン含量93.5モル%、 $[\eta]$ 0.39dl/g、 $M_w/M_n$ 2.17、B値1.07、結晶化度41.7%、密度0.905、最高融点98.0℃、軟化点105.5℃の共重合体ワックスが得られた。なお、このポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルには、 $\alpha\beta$ 、 $\beta\gamma$ に基づくシグナルは観測されなかった。単位ジルコニウム当りの活性は、17500g-ポリマー/ミリグラム原子-Zrであった。

#### 実施例 2~6

表1に示した条件下に重合した以外は実施例1と全く同様に行った。なお、これらのポリマーの $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルには、 $\alpha\beta$ 、 $\beta\gamma$ に基づくシグナルは観測されなかった。結果を表2に示し

／ $\text{cm}^2$ -ゲージとした。その後、150℃まで昇温し、ジエチルアルミニウムクロリドをアルミニウム原子換算で0.4ミリグラム原子およびチタン触媒成分をチタン原子換算で $6 \times 10^{-3}$ ミリグラム原子、エチレンガスと同時に圧入し全圧を45 kg/ $\text{cm}^2$ ゲージとして重合を開始した。その後、エチレンガスのみを補給し、全圧を45 kg/ $\text{cm}^2$ ゲージに保ち70℃で2時間重合を行った。2時間後、メタノール圧入により重合を停止した。その後の操作は実施例1と同様に行った。乾燥後のポリマーの収量は133gであり単位チタン当りの活性は23,000g-ポリマー/ミリグラム原子-Tiであった。ポリマーの分析結果を表2に示した。

た。

#### 比較例 1

##### チタン触媒の調製

ガラス製の400mlフラスコに無水塩化マグネシウム5g及び精製デカン190mlを装入し、攪拌下、室温でエタノール18.4mlを1時間に亘って滴下した。引き続き室温にて1時間反応させた。その後、ジエチルアルミニウムクロリド17.2mlを1時間に亘って滴下した。この際、系内を35~40℃に保持した。滴下終了後、室温にて1時間反応させた。次に、四塩化チタン69.2mlを装入し、80℃で2時間反応させた。反応後、熱浴過により固液分離を行い、母液にチタンが検出されなくなるまでデカンで洗浄した。このようにして得られた固体触媒は1g当り56ミリグラムのチタンを含有していた。

#### 重 合

内容積2lのオートクレーブに精製シクロヘキサン720mlと4-ノナル-1-ペンテン280mlを装入し、次いで水を導入し、水素圧25 kg

表 1

	モノマー1		モノマー2		水素 ( $\text{g/hr}$ )	溶媒 ( $\text{g/hr}$ )	停留時間 (hr)	重合温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	Zr (ミリグラム 原子/hr)	Al (ミリグラム 原子/hr)	ポリマー濃度 ( $\text{g/g}$ )	活性 ( $\text{g-ポリマー}$ /ミリグラム 原子-Zr)
	種類	量 ( $\text{g/hr}$ )	種類	量 ( $\text{g/hr}$ )								
実施例 1	エチレン	200	4MP-1*	200	20	2	0.5	40	0.004	10	35	17500
2	"	"	"	"	"	"	"	50	"	"	32	16000
3	"	"	"	300	"	"	"	"	"	"	38	19000
4	"	"	"	200	40	"	"	"	"	"	10	5000
5	"	"	1-ヘキセン	"	20	"	"	"	"	"	31	15500
6	"	"	"	120	40	"	"	"	"	"	14	7000

\* 4MP-1: 4-メチル-1-ペンテン \*\* 単位  $\text{g/hr}$ 

表 2

	$\alpha$ -オレフィン 成分	エチレン含量 (モル%)	[ $\eta$ ] ( $\text{dl/g}$ )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	B 値	結晶化度 (%)	密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	最高融点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	軟化点 ( $^{\circ}\text{C}$ )
実施例 1	4MP-1*	93.5	0.39	2.17	1.07	41.7	0.905	98.0	105.5
2	"	95.5	0.31	2.15	1.05	59.1	0.920	106.1	112.5
3	"	91.7	0.27	2.13	1.09	35.4	0.892	93	97.5
4	"	94.8	0.23	2.07	1.05	53.3	0.915	105.5	113.0
5	1-ヘキセン	91.6	0.32	1.95	1.09	30.2	0.888	78.3	86.5
6	"	94.8	0.36	2.00	1.05	47.0	0.913	101.0	107.0
比較例 1	4MP-1	93.8	0.25	4.03	1.04	51.6	0.906	123.2	126.0

\* 4-メチル-1-ペンテン

〔発明の効果〕

本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスは分子量分布、組成分布が狭く、しかも分子量分布において裾を引く低分子量部分が少ないという特徴がある。また、本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスはべたつきや凝集性が少なく、顔料分散剤などとして使用するに適している。

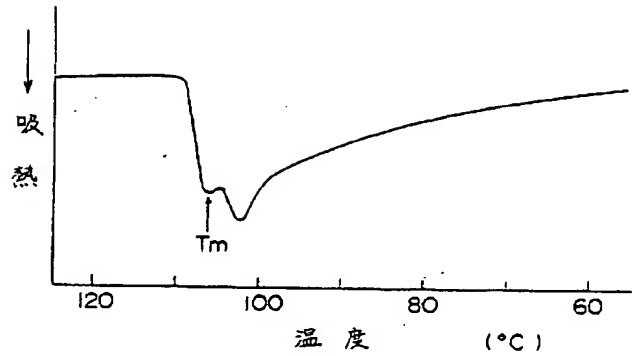
6. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のエチレン系ランダム共重合体ワックスの示差熱吸収スペクトル図の1例である。

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 小田 島 平 吉  
ほか1名

第1図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**